

## 明細書

## 黒色鋼板

## 技術分野

本発明は黒色鋼板に関し、特に、クロムを含有しない塗料組成物を用いて、耐食性に優れ、かつ黄色化・緑色化・白色化等の色調変化、低光沢化を引き起こさず、耐傷つき性、耐指紋性および耐溶剤性、および電磁波シールド性にも優れた黒色鋼板に関する。

## 背景技術

従来より、パソコン、複写機などの事務機、エアコンなどの家電製品、自動車部品、内装建材等において、表面を黒色化処理した黒色鋼板が広く使用されている。黒色鋼板は亜鉛系めっき鋼板表面に黒色塗料を塗布したり、Zn-Niめっき鋼板のめっき面を陽極電解、陰極処理、交番電解法、陽極酸化等の黒色化処理して製造される場合がある。しかし、前者の場合は下地を十分に隠蔽するために、膜厚を厚くする必要があり、プレス成形時に皮膜が破壊した場合に耐食性が劣る。後者の場合は、黒色化処理までは光沢がなく、また耐食性に劣るため、クロメート処理し、さらにクリヤー塗装を施したり、あるいは樹脂／クロメート混合型塗料を塗布する必要があった。

しかし、クロメート皮膜や樹脂／クロメート薬液を塗布して得た皮膜の場合は、耐食性や塗装密着性に優れているものの、6価クロムを含有するので、クロメート被覆工程において水質汚染防止法に規定される特別な排水処理を行う必要があり、コストアップになる欠点を有していた。さらに、クロムイオンによる鋼板表面の色調が黄色、緑色に変化することを防止することは不可能であった。このため、鋼板、特に亜鉛系めっき鋼板の白錆の発生を防止するために、クロムを用いない表面処理技術が求められ、例えば、下記のように数多く提案されている。

(1) (a) 少なくとも4個のフッ素原子と、チタン、ジルコニウム等の少なくとも1個の元素とからなる陰イオン成分、(b) コバルト、マグネシウム等の陽イオン成分、(c) pH調節のための遊離酸、および(d) 有機樹脂を含有するが、クロムを含有しない組成物の層で被覆する金属の表面処理方法(例えば、特開平5-195244号公報)。

(2) (a) 水酸基含有共重合体、(b) リン酸、および(c) 銅、コバルト、鉄、マンガン等の金属のリン酸塩を含有するが、クロムを含有しない金属の表面処理剤組成物（例えば、特開平9-241856号公報）。

(3) (a) ポリヒドロキシエーテルセグメントと不飽和单量体の共重合体セグメントを有する樹脂、(b) リン酸、および(c) カルシウム、コバルト、鉄、マンガン、亜鉛等の金属のリン酸塩を含有するが、クロムを含有しない表面処理剤組成物（例えば、特開平11-50010号公報）。

(4) (a) マンガン、コバルト、亜鉛等の多価金属イオン、(b) フルオロ酸、リン酸、酢酸等の酸、(c) シランカップリング剤、および(d) 重合単位が2～50の水溶性重合体を水性媒体に溶解した水性表面処理剤（例えば、特開平11-106945号公報）。

前記(1)～(4)の方法において、金属板に十分な付着量の表面処理剤（塗料）を被覆した場合、すなわち、十分な膜厚の皮膜を施した場合には、まずまずの耐食性が得られるが、例えば、金属板の凸部などの一部が露出するような皮膜が施されていたり、膜厚が薄過ぎる場合には、耐食性が極めて不十分であった。つまり、金属板に対する表面処理剤の被覆率が100%の場合にのみ、耐食性があるが、被覆率が100%未満の場合には耐食性が不十分であった。逆に、これを全面的に厚く被覆すると、プレス成形後の外観が白色化したり、電磁波シールド性が劣化する問題があった。

さらに、前記(1)～(4)の従来技術は、いずれもリン酸塩を含むが、乾燥後の皮膜中にリン酸化合物が固体として残留した場合、鋼板表面の色調、特に光沢度や白色度が著しく変化するという問題を有している。

これらの問題を解決する手段として、黒色化処理されたZn-Niめっき鋼板に、金属イオン、特定量の水溶性有機樹脂、水分散性有機樹脂および酸を含有する塗料組成物を塗布して皮膜を形成する方法が提案された（特開2001-164377号公報）。この方法により、確かに、前記問題点は解決されるものの、皮膜の硬化が不充分な場合には、アルコールなどの溶剤で表面を拭うと変色する問題があった。

## 発明の開示

本発明は、表面処理剤（塗料）の被覆工程および得られた黒色鋼板の使用の際に特別な排水処理が不要で、従来の黒色鋼板が有する欠点を改良し、耐食性に優れ、さらに黒色化処理後の鋼板表面の色調変化が少なく、光沢の低下がなく、かつ耐傷つき性、耐指紋性にも優れるとともに、耐溶剤性、および電磁波シールド性にも優れた表面処理皮膜を有する黒色鋼板を提供することを目的とするものである。

本発明者は、Zn-Niめっき鋼板の黒色化処理表面に、クロムを含有しない水溶性有機樹脂、金属イオン、水分散性有機樹脂、グリコールウリル樹脂および酸が添加された塗料組成物を塗布することによって、極薄い皮膜を形成して、耐食性、耐傷つき性、耐指紋性、耐溶剤性、および電磁波シールド性を改善し、しかも色調と光沢を確保できることを見い出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、黒色化処理されたZn-Niめっき鋼板表面に、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸を含む塗料組成物を塗布して形成された皮膜を有する黒色鋼板を提供する。

前記塗料組成物中の(a) 金属イオンは、Alイオン、MgイオンおよびMnイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。また、前記(a) 金属イオンは、Alイオン、MgイオンおよびMnイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンと、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、VおよびBaからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンを含んでもよい。金属イオンは、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸の添加量を合計したときの総量に対して、0.1～50質量%の添加量を有するのが好ましい。

前記塗料組成物中の(b) 水溶性有機樹脂は、カルボキシル基含有単量体の重合体の少なくとも1種および／またはカルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体の少なくとも1種であるのが好ましい。前記(b) 水溶性有機樹脂は、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸の添加量を合計したときの総量に対して、0.1～20質量%の添加量を有するのが好ましい。

前記塗料組成物中の(c) 水分散性有機樹脂は、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹

脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸の添加量を合計したときの総量に対して、40～80質量%の添加量を有するのが好ましい。

前記塗料組成物中の(d) グリコールウリル樹脂は、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸の添加量を合計したときの総量に対して、1～40質量%の添加量を有するのが好ましい。

前記塗料組成物中の(e) 酸は、リン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であるのが望ましい。前記(e) 酸は、リン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸と、2価以上の金属に配位可能である有機酸を含んでもよい。前記(e) 酸は、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸の添加量を合計したときの総量に対して、1～20質量%の添加量を有するのが望ましい。

塗料組成物を塗布して形成された皮膜は、0.1～3 μmの膜厚を有するのが好ましい。

本発明の黒色鋼板はクロムを含有しない、いわゆる無公害のノンクロメート表面処理鋼板であり、特に耐食性、色調、光沢、耐曲げ性、耐ブロッキング性、耐傷つき性、耐指紋性、耐溶剤性および電磁波シールド性に優れた黒色鋼板である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、平板状の電磁波シールド材の漏洩ノイズ測定用のブロック図を示す。

図2は、図1に示す装置のA1筐体に供試材を載せずに、開口状態で測定したノイズの例である。

図3は、実用されている電気めっきぶりきを試験片とした場合の測定例である。

図4は、実施例8の測定例である。

図5は、図1に示す装置のA1筐体に供試材を載せずに、開口状態で、かつ、高周波を発振出力させないで外来ノイズを測定した例である。

## 発明を実施するための形態

以下、本発明の黒色鋼板について、詳細に説明する。

本発明においては、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、(a) 金属イオンおよび(e) 酸が添加された塗料組成物を、黒色化処理されたZn-Niめっき鋼板表面に塗布することにより、該めっき層の上に、耐食性、耐傷つき性、耐指紋性が良好で、色調に優れるとともに、耐溶剤性、電磁波シールド性にも優れた皮膜が形成される。

このような皮膜は塗料組成物に、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂および(e) 酸に、(a) 金属イオン、好ましくは、特定の複数の金属イオンおよび特定の酸を配合させた結果、該金属イオンが水溶性有機樹脂、めっき層と反応して形成されたものである。

Zn-Niめっき鋼板の黒色化処理には、陽極電解処理、陰極処理、交番電解処理、陽極酸化があり、特に、陽極電解処理は低コストで、良好な黒色度が得られるので、好ましい。

本発明において、塗料組成物に(b) 水溶性有機樹脂が添加されることにより、めっき層表面の微細な凹凸中に水溶性有機樹脂が入り込み、優れた耐食性が得られる。

本発明の塗料組成物に添加される(b) 水溶性有機樹脂は、水溶性有機樹脂であればよいが、特にカルボキシル基含有単量体の重合体、カルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。すなわち、重合体の少なくとも1種、共重合体の少なくとも1種、重合体の少なくとも1種と共に重合体の少なくとも1種の混合体である。

カルボキシル基含有単量体としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸とその誘導体をあげることができる。エチレン性不飽和カルボン酸は、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのジカルボン酸である。誘導体としてはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩などをあげることができる。好ましいのはアクリル酸、メタアクリル酸の誘導体である。

カルボキシル基含有重合体と共に重合する単量体は、水酸基含有単量体、各種のアクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、芳香族ビニル化合物、ビニルエステル化合物、その他のビニル化合物などであり、スルfonyl酸基含有ビニル化合物、リン酸基含有ビニル化合物なども使用できる。好適な単量体は、ステレン、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル

酸メチルなどのメタアクリル酸エステル類などである。

また、カルボキシル基含有単量体を、(メタ)アクリル酸エステルの(共)重合体、エポキシ樹脂、エステル変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂などに共重合または付加したものを配合することができる。

カルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体の場合、カルボキシル基含有単量体の含有量が全共重合体の0.5質量%以上であるのが好ましい。カルボキシル基含有単量体が0.5質量%以上であると、皮膜の緻密性が増大するため、耐食性が向上する。

また重合体または共重合体の質量平均分子量は特に限定されないが、1万～数十万程度である。

本発明の塗料組成物に添加される(b)水溶性有機樹脂の、塗料組成物中に占める添加量(質量%)、すなわち、(b)水溶性有機樹脂／{(a)金属イオン+(b)水溶性有機樹脂+(c)分散性有機樹脂+(d)グリコールウリル樹脂+(e)酸}で示される添加量は、0.1～20質量%であることが好ましい。0.1質量%未満であると十分な耐食性が得られなくなる傾向があり、20質量%を超えると、塗料組成物全体のpHが低下してしまい、適切な値に調整することが困難となる傾向がある。該添加量は1～10質量%であるのが好ましく、3～8質量%であるのが特に好ましい。

また、塗料組成物に前記(a)金属イオン、(b)水溶性有機樹脂、(c)分散性有機樹脂、(d)グリコールウリル樹脂および(e)酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する(b)水溶性有機樹脂の添加量が前記範囲であるのが好ましい。

本発明において塗料組成物に、(c)分散性有機樹脂が添加されることにより、塗料組成物の塗布による色調変化と低光沢化の防止を可能にする。

本発明の塗料組成物に添加される(c)分散性有機樹脂は分散性有機樹脂であればよいが、特に、後述する塗料組成物の適切なpH域において安定に分散することができる有機樹脂が好ましい。例えば、ポリエステル系、アクリル系、ウレタン系の従来の金属材料の表面処理に使用されていたものが挙げられる。これらは2種以上併用することもできる。

また、(c)分散性有機樹脂の平均粒径は1μm以下であるのが好ましい。平均粒径が1μmを超えると、分散性有機樹脂が乾燥し、成膜した後でも、皮膜表面に凹凸が残存し

、光沢度が低下するためである。ここで平均粒径は、レーザ回折式粒度計で測定される累積度数が体積分率で50%となる粒径をいう。

(c) 水分散性有機樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は20~100°Cであるのが好ましい。 $T_g$ が20°C未満であると、皮膜を乾燥させた後でも耐ブロッキング性に劣るし、 $T_g$ が100°Cを超えると、加工時の鋼板変形に皮膜が追従せずに皮膜破壊が起こり、加工後耐食性が劣化するためである。

塗料組成物中に添加される (c) 水分散性有機樹脂の添加量(質量%)、すなわち、(c) 水分散性有機樹脂／{(a) 金属イオン+ (b) 水溶性有機樹脂+ (c) 水分散性有機樹脂+ (d) グリコールウリル樹脂+ (e) 酸}で示される添加量は、40~80質量%であることが好ましい。40質量%未満であると、塗料組成物の塗布による色調変化が生じる傾向にあり、逆に80質量%を超えると耐食性が低下する傾向にある。該添加量は45~70質量%であるのが好ましく、50~60質量%であるのが特に好ましい。

また、塗料組成物に前記(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂および(e) 酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する(c) 水分散性有機樹脂の添加量が前記範囲であるのが好ましい。

本発明において塗料組成物に、(d) グリコールウリル樹脂が添加されることにより、耐溶剤性が向上する。グリコールウリル樹脂は、グリコールウリルの1-, 3-, 4-, 6-のアミノ基の全部または一部に、メチロール、ブチロールなどが付加した誘導体、メチル化、メチル/エチル化、ブチル化などのアルキルエーテル化誘導体、メチロール基などを介して締合してなるオリゴマー、およびそれらのアルキル誘導体を言う。好適なのはテトラメチロール化グリコールウリルとそのオリゴマーである。

塗料組成物中に添加される (d) グリコールウリル樹脂添加量(質量%)、すなわち、(d) グリコールウリル樹脂／{(a) 金属イオン+ (b) 水溶性有機樹脂+ (c) 水分散性有機樹脂+ (d) グリコールウリル樹脂+ (e) 酸}で示される添加量は1~40質量%であることが好ましく、10~30質量%であることが特に好ましい。前記範囲未満であると、耐溶剤性が不充分となり、前記範囲を超えると、皮膜が脆くなり、耐食性が劣化する傾向にある。

また、塗料組成物に前記(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機

樹脂、(d) グリコールウリル樹脂および(e) 酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する(d) グリコールウリル樹脂の添加量が前記範囲であるのが好ましい。

本発明において、塗料組成物に(a) 金属イオンが添加されることにより、めっき層表面に緻密な金属塩層が形成され、表面を不働態化し、優れた耐食性が得られる。このため皮膜を薄膜化することが可能となり、導電性に劣る有機樹脂分を少なくすることができるためには、電磁波シールド性が向上する。

本発明の塗料組成物に添加される(a) 金属イオンは、金属イオンであればよいが、特に Al、Mg、Mn、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、V、Baなどの金属のイオンであることが好ましい。さらに好ましいのはAlイオン、MgイオンおよびMnイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。この3種の金属イオンが好ましいのは、皮膜形成時に、広いpH領域での疑似架橋反応を生じさせることができ、緻密な皮膜となり、薄くても十分な耐食性が得られると同時に、優れた耐傷つき性、耐指紋性などが得られ、金属イオンとして該3種を含まない場合に比べて、飛躍的に耐食性が向上するためである。特に、カルボキシル基含有有機樹脂との組合せによって、さらにその効果が増大する。

金属イオンとして、Alイオン、MgイオンおよびMnイオンの3種からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンに、さらにZn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、VおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属のイオンが添加されることが好ましい。より好ましいのは、Alイオン、Mgイオン、およびMnイオンに、Znイオンをさらに添加した場合であり、上述したAlイオン、Mgイオン、Mnイオンを含む場合よりも、さらに優れた耐食性が得られる。

前記金属イオンは、リン酸塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、フッ化物などの塩、または酸化物、水酸化物、金属を溶解して供給される。好ましいのは、Al、Mg、Mnのリン酸塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、水酸化物、Znのリン酸塩、酢酸塩の水溶液で供給することである。これらの金属塩などを構成する酸は、本発明の塗料組成物の成分の一つである(e) 酸の供給源ともなり得る。

塗料組成物に添加される(a) 金属イオンの添加量(質量%)、すなわち、(a) 金属イオン/(a) 金属イオン+(b) 水溶性有機樹脂+(c) 水分散性有機樹脂+(d) グ

リコールウリル樹脂+ (e) 酸} は、0. 1～50質量%が好ましく、0. 1～20質量%が特に好ましい。0. 1質量%未満では、耐食性が劣る傾向にあり、50質量%を超えると溶接性が劣化する傾向がある。金属塩を複数使用する場合は、各金属塩は0. 5～40質量%の範囲とするのが好ましい。金属イオンの添加量は塗料組成物調合時の量りこみ量から水分を完全に乾燥させた後に残る固形分中の含有率として計算された値である。

また、塗料組成物に前記 (a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂および(e) 酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する (a) 金属イオンの添加量が前記範囲であるのが好ましい。

本発明において塗料組成物に (e) 酸が添加されることにより、黒色化処理後の鋼板の表面をエッティングし、塗料組成物によって形成される皮膜の鋼板との密着性をさらに向上させ、皮膜剥離を防止し、耐食性を向上させる。また、塗料組成物の pH を適切な値に調整する作用も有する。本発明の塗料組成物に添加される (e) 酸は、酸であればよいが、特に、リン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。酸は前記したように、金属塩として供給してもよい。

本発明塗料組成物として、適切な pH は 1. 0～6. 5 である。pH 1. 0 未満では塗料組成物を塗布した際にめっき層が激しく溶解してしまい、耐食性を損う傾向にある。pH 6. 5 超では、塗料組成物が不安定となり、沈殿を生成してしまうことがある。好ましくは pH 4. 0～6. 0 であり、より好ましくは pH 4. 5～5. 5 である。

塗料組成物に添加される (e) 酸の添加量は特に限定されないが、塗料組成物中に占める添加量(質量%)、すなわち、(e) 酸／{(a) 金属イオン+(b) 水溶性有機樹脂+(c) 水分散性有機樹脂+(d) グリコールウリル樹脂+(e) 酸} で示される添加量は、1～20質量%、好ましくは5～15質量%である。1質量%未満であると、pH を適切な値に調整することができないので、黒色化処理後の鋼板のエッティングが不十分になり、耐食性が低下する傾向にある。逆に、20質量%を超えると、黒色化処理後の鋼板の溶解が早過ぎ、表面に外観むらが生じる傾向がある。酸の添加量は塗料組成物調合時の量りこみ量から水分を完全に乾燥させた後に残る固形分中の含有率として計算された値である。

また、塗料組成物に前記 (a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂および(e) 酸以外の成分を含有する場合は、これら成

## 10

分以外の成分を合わせた合計量に対する (e) 酸の添加量が前記範囲であるのが好ましい。

本発明は、(a) 金属イオン、(d) グリコールウリル樹脂、(e) 酸を適切に組み合わせて耐食性を向上させたので、皮膜厚みを薄くすることが可能となり、有機樹脂分を少なくすることができ、電磁波シールド性が向上する。

また、酸として2価以上の金属に配位可能である (f) 有機酸も使用される。特に前記例示した5種の酸に、該有機酸の少なくとも1種を、さらに併用させると、形成される皮膜の耐食性がさらに向上する。該有機酸は、黒色化処理後の鋼板のエッチングを促進する上、金属イオンに配位し、皮膜をより緻密にする。(f) 有機酸としては、例えば、オキサル酢酸、トリカルバリル酸、クエン酸、イソクエン酸、コハク酸、リンゴ酸、グルタル酸などをあげることができる。該有機酸の添加量は特に限定されないが、塗料組成物中に占める添加量、すなわち (f) 有機酸／{(a) 金属イオン+(b) 水溶性有機樹脂+(c) 水分散性有機樹脂+(d) グリコールウリル樹脂+(e) 酸+(f) 有機酸}で示される添加量は1～10質量%であるのが好ましい。1質量%未満であると、その効果が十分でなく、未架橋点が増大し、かえって皮膜の緻密化を妨げる虞がある。逆に、10質量%を超えると、塗料組成物としての安定性が保持できないことがある。

本発明においては皮膜の緻密性を上げるために、塗料組成物に金属酸化物を添加することができる。金属酸化物は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{Fe}_3\text{O}_4$ からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

金属酸化物は、従来金属材料を表面処理する際の塗料組成物に添加されている量と同程度使用すれば十分な効果を発揮することができる。

本発明の塗料組成物に、その他の性能を付与するためにワックスやその他の通常使用される各種添加剤を含有させてもよい。

本発明の塗料組成物は水性媒体に溶解ないし分散して使用される。水性媒体は、水または水と混合可能な有機溶剤または無機溶剤との混合媒体である。混合媒体の混合比率は特に制限されない。有機溶剤としては、ブチルセロソルブが好ましい。該溶液ないし分散液は前述した添加成分の添加濃度が5～40質量%、好ましくは10～30質量%に調整することが好ましい。

本発明の黒色鋼板を製造するためには、 $\text{Zn-Ni}$ めっき表面を黒色化処理した鋼板の上

## 1 1

に、前記した塗料組成物を、塗布し、リングロール等で押圧し、好ましくは加熱することにより乾燥して、皮膜を形成させる。該塗料組成物を塗布するには、ロールコート、スプレー塗装、刷毛塗り、浸漬塗装、カーテンフローなどの方法を用いることもできる。

形成される皮膜の膜厚は0. 1～3 μm（皮膜形成後）であるのが好ましく、より好ましいのは0. 5～1. 5 μm（皮膜形成後）である。0. 1 μm未満であると、皮膜が黒色化処理後の鋼板を被覆しきれず、耐食性が劣化する傾向にある。逆に、3 μmを超えると、プレス成形後、外観が白色化するまたは曲げ部に塗膜クラックが発生する、および電磁波シールド性が劣化する傾向がある。

尚、本発明の電磁波シールド性は、好ましくは図1に示すような漏洩ノイズを測定することで評価する。

板厚2 mmのアルミ板により成型した外形100 mm×100 mm×100 mmのA1製筐体3の中に、発振源として20 MHzのクロック4を置き、20～1000 MHzの高周波を20 MHz毎に出力する。

A1製筐体3上面は100 mm×100 mmの開口となっていて、側面側に20 mmのフチ5を突き出し、試料の評価面と接触するA1製筐体の上面が、外形140 mm×140 mm、幅20 mmの額縁状になるようとする。試料1（板厚約0. 7 mm）は140 mm×140 mmに切り出し、評価面2を下面としてA1製筐体3の上面に接して載置する。そして試料1には垂直下方向へ1 kgの一定圧力をかける。ここで評価面2は試料1の片方の平面で、本発明の塗料組成物を塗布した面である。

このようにA1製筐体3と試料1が接触している額縁状の合わせ目から漏洩してくる電磁波を、直径30 mmのループアンテナ6で、フチ5から50 mmの位置で受信し、25 dBのプリアンプ7で増幅したのち、スペクトラムアナライザー（アドバンテスト（株）社製R3162）8を用いて分析する。

### 実施例

以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明する。

#### [例1～29]

下記Zn-Niめっき鋼板を黒色化処理した鋼板A～Cに、下記の水溶性有機樹脂A～D、5種の金属塩（金属イオンパターンA～I）、酸A～E、有機酸A～C、水分散性有機樹

## 12

脂A～C、およびグリコールウリル樹脂A～Dを、第1表に記載した割合で脱イオン水に添加し混合して得られた水性塗料組成物（全添加濃度：20質量%）をロールコート塗布し、15秒で鋼板温度が170°Cとなるように加熱して乾燥・硬化させて、所定の膜厚の皮膜を形成させ、黒色鋼板の試験片を作製した。

黒色鋼板A～C：

板A： 陽極電解処理鋼板（板厚：0.7mm）

板B： 陰極処理鋼板（板厚：0.7mm）

板C： 交番電解処理鋼板（板厚：0.7mm）

水溶性有機樹脂A～D：

樹脂A～Dの数値は共重合体の重合単位の質量比率である。

樹脂A： アクリル酸／マレイン酸=90／10（質量平均分子量2万）

樹脂B： アクリル酸／イタコン酸=70／30（質量平均分子量1.5万）

樹脂C： メタアクリル酸／イタコン酸=60／40（質量平均分子量2.5万）

樹脂D： メタアクリル酸ブチル／アクリル酸／2HBA=20／40／40（質量平均分子量：3万）、2HBAはアクリル酸2-ヒドロキシブチルである。

グリコールウリル樹脂A～D

樹脂A： 完全ブチル化グリコールウリル樹脂（“サイメル1170”、三井サイテック株式会社製）

樹脂B： メチル／エチル混合アルキル化グリコールウリル樹脂（“サイメル1171”、三井サイテック株式会社製）

樹脂C： テトラメチロール化グリコールウリル樹脂（“サイメル1172”、三井サイテック株式会社製）

樹脂D： 完全メチル化グリコールウリル樹脂（“サイメル1174”、三井サイテック株式会社製）

金属イオンA～I：

パターンの数値は金属イオンの質量比率である。ここでMeはMg、Mn、Al以外にも

## 13

う1種の金属を用いる場合の金属イオン種、 $M_{e_1}$ 、 $M_{e_2}$ は、Mg、Mn、Al以外にさらに2種の金属を用いる場合の金属イオン種を示す。

- パターンA：  $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{m+}=1/1/1/0$
- パターンB：  $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{m+}=1/1/1/1$
- パターンC：  $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{m+}=2/1/1/1$
- パターンD：  $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me_1^{m+}/Me_2^{m+}=1/1/1/1/1$
- パターンE：  $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me_1^{m+}/Me_2^{m+}=2/1/1/1/1$
- パターンF：  $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{m+}=1/1/0/0$
- パターンG：  $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me_1^{m+}/Me_2^{m+}=0/1/0/1/1$
- パターンH：  $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{m+}=0/0/0/1$
- パターンI：  $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{m+}=0/0/1/1$

## 金属塩：

- 塩A： 酢酸塩
- 塩P： リン酸塩
- 塩C： 炭酸塩
- 塩N： 硝酸塩
- H： 水酸化物

## 酸の種類

- A： リン酸
- B： 酢酸
- C： フッ化水素酸
- D： 硝酸
- E： バナジン酸

## 有機酸A～C：

- 有機酸A： トリカルバリル酸
- 有機酸B： クエン酸

有機酸C：コハク酸

水分散性有機樹脂A～C：

エマルジョンA：アクリルエマルジョン

エマルジョンB：ポリエステルエマルジョン

エマルジョンC：ウレタンーエポキシエマルジョン

各試験片について下記の特性（平面部耐食性、色調変化、光沢値、耐ブロッキング性、耐曲げ性、耐指紋性、耐傷つき性、耐溶剤性、および電磁波シールド性）を下記の試験方法に従って評価した。

#### <平板部耐食性>

試験片を50mm×100mmの大きさに剪断後、端面部をシールし、JIS Z 2371-2000 中性塩水噴霧試験に準拠した塩水噴霧試験を48時間行なった後の白錆発生面積率を、下記の評価基準に従って評価した。結果を第2表に示した。

◎：5%以下

○：5%超 10%以下

△：10%超 20%以下

×：20%超

#### <色調変化>

鋼板表面に、塗料組成物を塗布する前後の色調（L\*）の変化（ΔL\*）を分光式色差計（“SQ2000”：日本電色株式会社製）を用いて測定し、下記の評価基準に従って評価した。結果を第2表に示した。

◎：ΔL\*が20未満

△：ΔL\*が20以上 25以下

×：ΔL\*が25超

#### <光沢値>

試験片のJIS K 5600-4-7：1999に規定される60度鏡面光沢度を分光

## 15

式色差計（“SQ2000”：日本電色株式会社製）を用いて測定し、下記の評価基準に従って評価した。結果を第2表に示した。

- ◎： 鏡面光沢度 10%超 30%以下
- △： 鏡面光沢度 5%超 10%以下
- ×： 鏡面光沢度 5%以下

#### <耐プロッキング性>

皮膜面同士を内側にして重ね合わせた2枚の試験片を、 $2.94 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}$ のトルクで締めつけた状態で、40°Cの恒温槽に6時間浸漬した。試験片を剥がし、剥がした際の粘着状況により耐プロッキング性を3段階評価した。結果を第2表に示した。

- ◎： 粘着なし（試験片の自重により剥離）
- △： 若干粘着あり（試験片の自重により剥離しないが、容易に引き剥がし可能）
- ×： 粘着あり（剥離困難）

#### <耐曲げ性>

試験片を100mm×20mmに剪断後、JIS Z 2248-1996に準拠した180°に折曲げるOT曲げを実施し、曲げ部外側を実体顕微鏡（倍率20倍）により1視野を観察し、皮膜のクラックの有無について評価した。結果を第2表に示した。

- ◎： クラックなし
- △： クラック若干あり（幅方向でクラック面積20%未満）
- ×： クラック発生大（幅方向でクラック面積20%以上）

#### <耐指紋性>

試験片に白色ワセリンを塗布前後の色調（L値、a値、b値）の変化を分光式色差計（“SQ2000”：日本電色社製）を用いて測定し、JIS Z 8730-2002に準拠して下記式で示されるΔEで評価し、結果を第2表に示した。

- ◎： ΔEが1以下
- ： ΔEが1超 2以下
- △： ΔEが2超 3以下

× :  $\Delta E$  が 3 超

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

#### <耐傷つき性>

試験片 (20 mm × 200 mm) について、荷重 9.8 MPa、摺動速度 20 mm/秒、摺動温度 25°C の条件で摺動試験を行い、実体顕微鏡（倍率：10 倍）で観察した。結果を第2表に示した。

◎ : 傷つきなし（巾方向で傷つき面積 5% 未満）

○ : 傷つき多め（巾方向で傷つき面積 5% 以上 20% 未満）

× : 傷つき多い（巾方向で傷つき面積 20% 以上）

#### <耐溶剤性>

金属部の重さ 500 g のハンマーにエタノールを染み込ませたガーゼを巻きつけ、試験片の表面をストローク 50 mm、毎秒 1 往復で 100 回こする処理を行った。処理の前後での試験片表面に樹脂量を蛍光 X 線による C (炭素) カウントから測定し、その変化を調べた。結果を第2表に示した。

測定装置： 理学電機株式会社製 3270型蛍光 X 線分析装置

操作前の C カウント： B (kcps)

操作後の C カウント： A (kcps)

判定：  $A/B > 0.8$  : ◎ 合格

$A/B \leq 0.8$  : × 不合格

#### <電磁波シールド性>

電磁波シールド性は、図 1 に示す装置を用いて試料材の評価面の漏洩ノイズをスペクトロマンライザーで測定し、図 2～図 4 に示すようなチャートを得た。

実施例および比較例の評価は、周波数 20 MHz から 1000 MHz まで 20 MHz ごとに、バックグラウンドから 3 dB 以上差があったピーク値を読み取り、下記式 2 にて換算し

た値をノイズ評価値（I）とした。

$$I = 10 \log (10^{0.1d_1} + 10^{0.1d_2} + \dots + 10^{0.1d_n}) \quad \dots \text{式2}$$

n：ピーク値がバックグラウンドから3dB以上差のあったピークの数

d<sub>1</sub>、d<sub>2</sub>、…d<sub>n</sub>：ピーク値とバックグラウンドの差（3dB以上であったものに限る）

評価基準として、現時点では高度な電磁波シールド性を要求される用途に最適であると考えられ、実用されている材料であるところの電気めっきぶりき（すずめっき付着量2.8g/m<sup>2</sup>）を試験片とした場合の測定例を図3に、実施例8の測定例を図4に示した。また高周波を発振出力させないで試料なしの状態で測定した例を図5に示す。図5は外来ノイズを示している。図3、図4から読み取ったピーク値とバックグラウンド（28dB。図2～図5中に矢印で示す）の差（3dB以上であったものに限る）を読み取り、上記式2に代入し、算出結果をI<sub>0</sub>およびIとした。尚、図3中×をつけた場所のピークは図5に示す外来ノイズ由来であるため、上記式2の対象外とした。

実施例および比較例の試験材について、それぞれ漏洩ノイズを測定し、それぞれ漏洩ノイズを測定し、I/I<sub>0</sub>≤1.2を○とし、I/I<sub>0</sub>>1.2を×と評価して表2に示した。

表1-1 [組成]

例 黒色鋼板	金属イオン (a)				塗料組成物 (b)				水分散性有機樹脂 (c)				グリコール ルウリ 樹脂 (d)				有機 酸 (e)				備考 (f)					
	Al	Mg	Mn	その他	P	Zn-P	C	パターン	A	A	A	A	種類	平均粒径 (μm)	T <sub>g</sub> (°C)	A	A	A	B	A	C	A	B	A	C	B
1	A	H	A	P	-	Zn-P	C	A	A	A	A	A	0.10	50	A	A	A	A	B	A	C	A	B	A	-	
2	A	H	C	P	A	Zn-P	C	D	A	A	A	A	0.15	60	B	B	A	A	C	A	A	B	A	B	-	
3	A	H	H	H	C	Zn-P	Co-P	E	B	B	B	B	0.20	60	C	C	A	A	B	A	A	B	A	B	-	
4	A	H	H	A	P	Zn-P	Ti-P	F	B	B	B	B	0.40	50	D	D	A	A	A	A	A	B	A	B	-	
5	A	H	A	H	C	-	-	G	B	B	B	B	0.90	50	A	A	B	B	A	A	B	A	C	B	-	
6	A	-	C	H	-	A	Zn-P	H	B	B	C	C	0.80	60	B	B	A	A	C	A	A	B	C	A	-	
7	A	-	-	N	H	C	Zn-P	I	B	B	C	C	0.90	60	C	C	A	A	B	A	A	B	C	A	-	
8	A	B	H	-	-	Zn-P	-	J	B	B	C	C	0.50	60	D	D	A	A	B	B	C	C	A	B	-	
9	A	H	N	C	H	Zn-P	C	K	B	B	A	A	0.40	40	A	A	B	B	C	C	C	C	B	-		
10	C	N	C	H	P	A	Zn-P	L	B	B	A	A	0.14	40	B	B	B	B	C	C	C	C	B	-		
11	A	H	H	C	Zn-P	B	B	M	B	B	A	A	0.14	40	C	C	D	D	A	A	B	B	C	-		
12	A	H	H	C	Zn-P	B	B	N	B	B	A	A	0.15	50	D	D	A	A	A+E	A+E	A+E	A+E	A+E	-		
13	A	H	A	P	Zn-P	B	B	O	B	B	B	B	0.15	50	A	A	B	B	C	C	C	C	D	-		
14	A	H	C	H	Zn-P	B	H	P	B	B	C	B	0.30	50	B	B	A+E	A+E	A+E	A+E	A+E	A+E	A+E	-		
15	C	-	-	Zn-P	C	Zn-P	H	R	B	B	D	C	0.40	50	C	C	A+E	A+E	A+E	A+E	A+E	A+E	A+E	-		
16	A	H	H	C	H	Ti-P	B	S	B	B	C	C	0.90	50	D	D	C	C	A+E	A+E	A+E	A+E	A+E	-		
17	A	H	H	P	A	Sr-P	B	T	B	B	C	C	0.90	50	C	C	B	B	C	C	C	C	D	-		
18	A	H	H	P	A	-	Sr-P	U	A	B	C	C	0.90	50	C	C	B	B	C	C	C	C	D	-		
19	A	H	H	C	P	Zn-P	Co-P	V	D	C	A	A	0.50	40	C	C	A+E	A+E	A+E	A+E	A+E	A+E	A+E	-		
20	A	H	C	P	Zn-P	Co-P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

”-”は含有しないことを意味する

金属イオンのその他に1種を含有する場合は、前述した金属イオンM<sub>e</sub>に該当する

金属イオンのその他に2種を含有する場合は、前述した金属イオンM<sub>e</sub>、M<sub>e</sub><sub>1</sub>、M<sub>e</sub><sub>2</sub>に該当する

表1-2 [組成比]

金属イオン例	塗料組成物の組成比						皮膜厚 (μm)	備考
	(a) 水溶性有機樹脂	(b) 水溶性有機樹脂	(c) 水分散性有機樹脂	(d) グリコールウレトール樹脂	(e) 酸	(f) 有機酸		
1	1.778	5	78	9.222	5	1	0.10	1
2	2.615	5	42	43.385	5	2	0.48	1
3	8.571	7	50	24.429	6	4	0.30	1
4	10.750	5	60	16.250	6	2	0.20	1
5	2.667	7	60	22.333	6	2	0.25	1
6	3.429	7	55	26.571	6	2	0.30	0.1
7	4.857	6	55	26.143	6	2	0.30	0.5
8	4.857	6	55	26.143	6	2	0.30	1
9	8.667	6	55	20.333	10	0	0.25	1
10	4.857	6	55	26.143	8	0	0.30	1
11	5.857	6	55	26.143	7	0	0.30	1
12	6.857	6	55	26.143	6	0	0.30	1
13	7.857	6	55	26.143	4.5+0.5*	0	0.30	2
14	14.667	6	55	20.333	3.5+0.5*	0	0.25	1
15	2.576	6	55	31.424	4.5+0.5*	0	0.34	1
16	17.750	6	55	17.250	3.6+0.4*	0	0.22	1
17	14.111	6	65	7.889	6.3+0.7*	0	0.10	1
18	7.556	6	70	8.444	7.2+0.8*	0	0.10	1
19	21.000	6	50	14.000	8.1+0.9*	0	0.20	1
20	2.857	6	55	26.143	9.0+1.0*	0	0.30	1

\*: 酸Aの組成比+酸Eの組成比を示す

表1-3 [組成]

黒色鋼板 例	塗料組成物						備考	
	金属イオン (a)			水溶性 有機樹脂 (b)				
	Mg	Mn	その他 バターン (c)	種類	平均粒径 (μm)	Tg (°C) (d)		
21 A	H	C	P Zn-C	B	C	0.16	50 C A -	
22 A	H	C	P Zn-C	B	C	0.16	60 C A -	
23 A	H	C	P Zn-C	B	C	0.16	50 C A -	
24 A	H	C	P Zn-C	B	C	0.16	50 C A+E -	
25 A	H	C	P Zn-C	B	C	0.16	50 C A B	
26 A	-	-	-	-	A	0.16	50 - A+B 比較例	
27 A	H	C	P Zn-C	B	C	-	- A+E -	
28 A	H	C	P Zn-C	B	C	0.16	50 - A -	
29 A	H	C	P Zn-C	B	C	0.16	50 - A -	

”-”は含有しないことを意味する

金属イオンのその他は前述した金属イオンMeに該当する

[組成比] 表1-4

塗料組成物の組成比	皮膜厚						備考
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	
	水溶性有機樹脂	水分散性有機樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	酸	有機酸	(μm)
21	2.857	6	55	26.143	10	0	0.30
22	2.857	6	55	26.143	10	0	0.30
23	4.286	5	55	25.714	10	0	0.30
24	4.286	5	55	25.714	9.0+1.0*	0	0.30
25	4.286	5	55	25.714	8	2	0.30
26	0	0	85	0	10	5	0.00
27	20	50	0	0	27.0+3.0*	0	0.00
28	20	5	55	0	20	0	0.00
29	20	5	55	0	20	0	0.00

\*：酸Aの組成比+酸Eの組成比を示す

表2

例	耐食性	色調 変化	光沢値	プロッ キング 性	耐曲げ 性	耐指紋 性	耐傷つき性	耐溶剤 性	電磁波 シール ド性	備考
1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
6	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	発明例
7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
12	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
14	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
16	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
17	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
18	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
19	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
24	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
25	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	発明例
26	X	X	X	X	X	X	X	X	○	比較例
27	X	X	△	○	○	○	○	X	○	比較例
28	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	X	○	比較例
29	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	X	X	比較例

## 23

## 請求の範囲

1. 黒色化処理されたZn-Niめっき鋼板表面に、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸を含む塗料組成物を塗布して形成された皮膜を有する黒色鋼板。
2. 前記(a) 金属イオンが、Alイオン、MgイオンおよびMnイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲1に記載の黒色鋼板。
3. 前記(a) 金属イオンが、Alイオン、MgイオンおよびMnイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンと、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、VおよびBaからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンを含む請求の範囲1に記載の黒色鋼板。
4. 前記(a) 金属イオンが、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸の添加量を合計したときの総量に対して、0.1～50質量%の添加量を有する請求の範囲1に記載の黒色鋼板。
5. 前記(b) 水溶性有機樹脂が、カルボキシル基含有単量体の重合体の少なくとも1種および/またはカルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体の少なくとも1種である請求の範囲1に記載の黒色鋼板。
6. 前記(b) 水溶性有機樹脂が、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸の添加量を合計したときの総量に対して、0.1～20質量%の添加量を有する請求の範囲1に記載の黒色鋼板。
7. 前記(c) 水分散性有機樹脂が、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸の添加量を合計したときの総量に対して、40～80質量%の添加量を有する請求の範囲1に記載の黒色鋼板。

## 24

8. 前記 (d) グリコールウリル樹脂が、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸の添加量を合計したときの総量に対して、1～40質量%の添加量を有する請求の範囲1に記載の黒色鋼板。

9. 前記 (e) 酸が、リン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲1に記載の黒色鋼板。

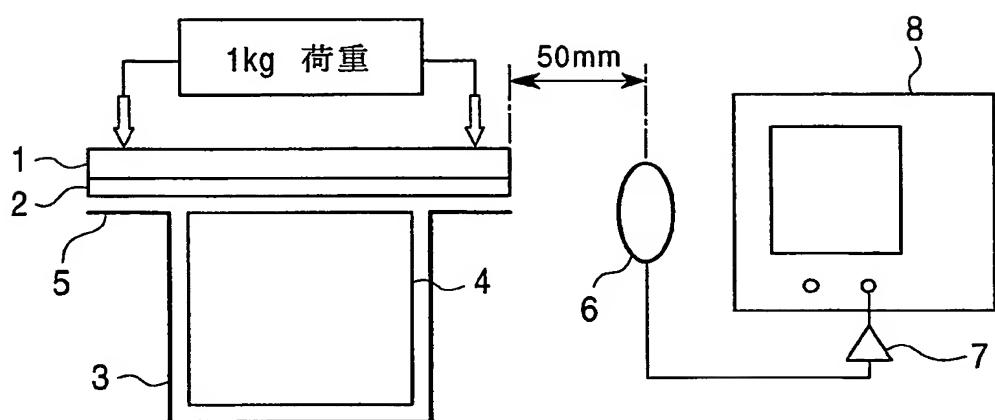
10. 前記 (e) 酸が、リン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸と、2価以上の金属に配位可能である有機酸を含む請求の範囲1に記載の黒色鋼板。

11. 前記 (e) 酸が、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸の添加量を合計したときの総量に対して、1～20質量%の添加量を有する請求の範囲1に記載の黒色鋼板。

12. 前記形成された皮膜が、0.1～3μmの膜厚を有する請求の範囲1に記載の黒色鋼板。

1 / 3

図 1



2 / 3

図 2

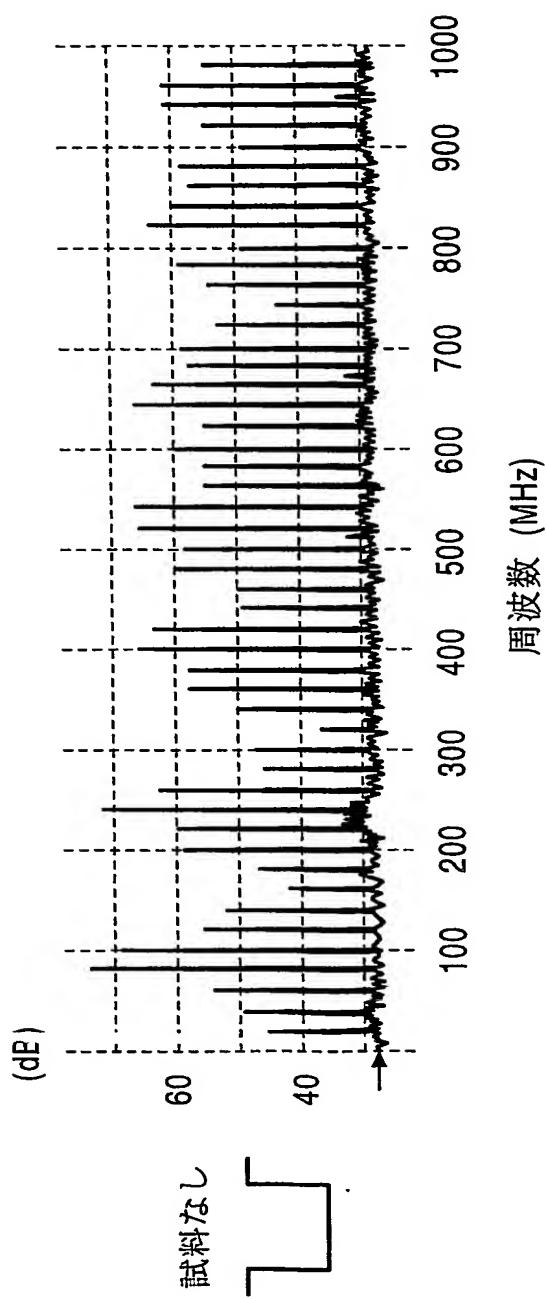
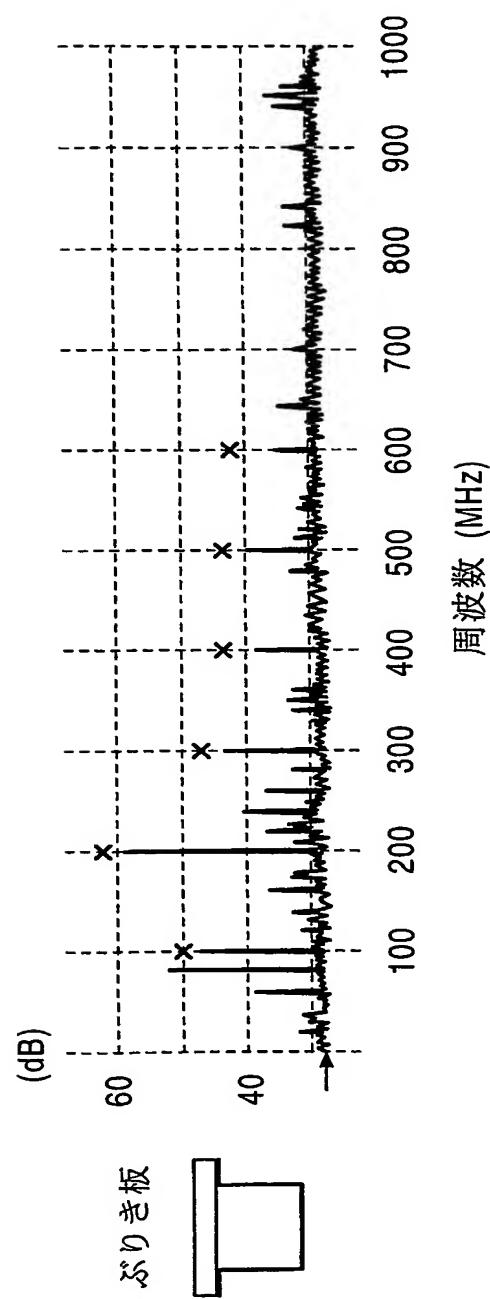


図 3



3 / 3

図 4

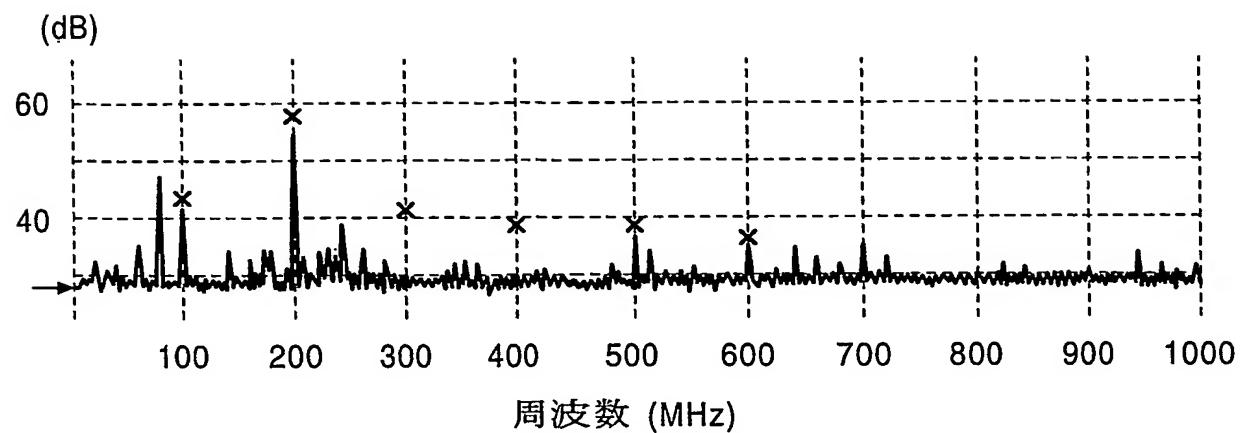
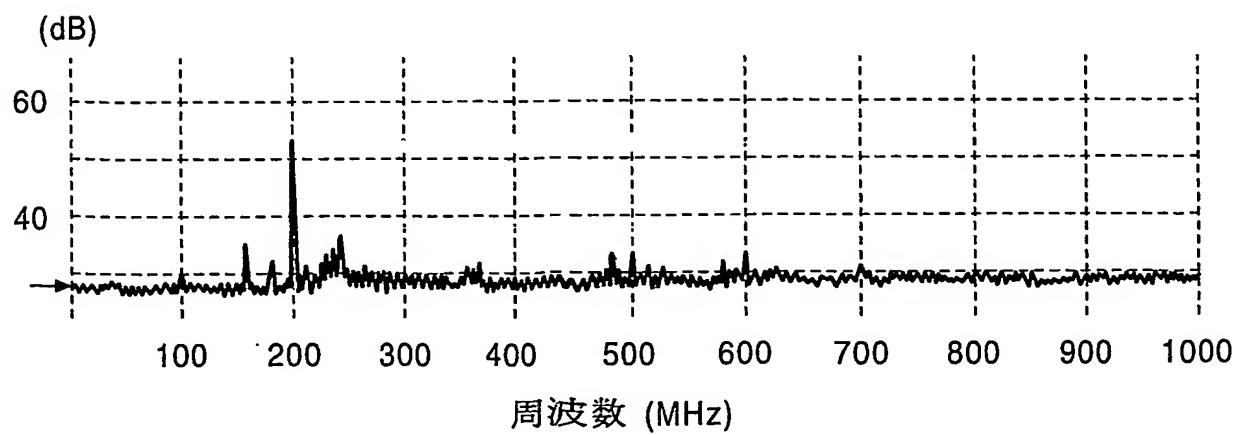


図 5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007643

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B32B15/08, C23C22/07, C09D161/26, H05K9/00, B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B32B15/08, C23C22/07, C09D161/26, H05K9/00, B05D7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-164377 A (Kawasaki Steel Corp.), 19 June, 2001 (19.06.01), Claims; Par. Nos. [0036], [0038], [0039], [0048]; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2003-221686 A (JFE Steel Kabushiki Kaisha), 08 August, 2003 (08.08.03), Claims; Par. No. [0031] & WO 2003/042427 A1	1-12
Y	JP 2003-49281 A (Kawasaki Steel Corp.), 21 February, 2003 (21.02.03), Claims; Par. No. [0026] (Family: none)	1-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"P"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
23 August, 2004 (23.08.04)Date of mailing of the international search report  
07 September, 2004 (07.09.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.:

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/007643

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-231442 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98), Claims; Par. No. [0052] (Family: none)	1-12

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

I nt. C1' B32B15/08、C23C22/07、C09D161/26、H05K9/00、B05D7/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

I nt. C1' B32B15/08、C23C22/07、C09D161/26、H05K9/00、B05D7/24

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-164377 A(川崎製鉄株式会社)2001.06.19 特許請求の範囲、段落【0036】、【0038】、【0039】、【0048】、 実施例（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 2003-221686 A(J F E スチール)2003.08.08 特許請求の範囲、段落【0031】 & WO 2003/042427 A1	1-12
Y	JP 2003-49281 A(川崎製鉄株式会社)2003.02.21 特許請求の範囲、段落【0026】（ファミリーなし）	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

23.08.2004

## 国際調査報告の発送日

07.9.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 健史

4S 8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-231442 A(三菱レイヨン株式会社)1998.09.02 特許請求の範囲、段落【0052】(ファミリーなし)	1-12